

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **10-251594**(43)Date of publication of application : **22.09.1998**

(51)Int.Cl.

C09D175/06
C09D 11/10
C09D123/28
C09J123/28
C09J175/06(21)Application number : **09-076500**(71)Applicant : **DAICEL CHEM IND LTD**(22)Date of filing : **12.03.1997**(72)Inventor : **ENDO TOSHIRO
MARUO KATSUYA****(54) BINDER COMPOSITION COMPRISING POLYURETHANE RESIN AND CHLORINATED POLYOLEFIN****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a binder composition manifesting an excellent adhesion to various kinds of synthetic resins having different characteristics, and further to obtain a coating material, a printing ink or an adhesive composition.

SOLUTION: This binder composition comprises (1) a polyurethane resin obtained by reacting a high molecular polyol containing ≥ 50 wt.% polyester glycol obtained by reacting 3,3,5-trimethyl-1,6-hexanediol or 3,5,5-trimethyl-1,6-hexanediol with an acid and having 500-5,000 molecular weight, with a diisocyanate compound, and (2) a chlorinated polyolefin. The coating material, printing ink or an adhesive composition comprises the binder composition and an isocyanate compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 21.09.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 3, 3, 5-trimethyl -1 and 6-hexandiol or 3 and 5, 5-trimethyl -Binder constituent which consists of polyurethane resin (1) which the giant-molecule polyol and the diisocyanate compound which contain the polyester glycol of the molecular weight 500-5,000 which 1 and 6-hexandiol and an acid were made to react and was obtained 50% of the weight or more were made to react, and was obtained, and chlorinated polyolefins (2).

[Claim 2] The coating, the printing ink, or the adhesives constituent which consists of a binder constituent and an isocyanate compound according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the binder constituent in which the adhesion which was excellent in more detail to the synthetic resin with which various properties differ is shown and a coating, printing ink, or an adhesives constituent about the adhesives constituent which used a binder constituent and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Productivity of synthetic resin is high, its degree of freedom of a design is also large, and since there are many advantages, such as a light weight, rust proofing, and shock resistance, it is used as ingredients, such as autoparts, an electrical part, and construction materials. [many] Polyolefine system resin is especially one of the ingredients with which it is broadly used as an industrial ingredient, and the elongation of prospective need is also expected from the top where a price is cheap since it excels in a moldability, chemical resistance, thermal resistance, and a water resisting property and has a good electrical property.

[0003] However, unlike the synthetic resin which has the polarity of polyurethane system resin, polyamide system resin, acrylic resin, polyester system resin, etc., paint and wearing on a front face are difficult for polyolefine system resin because of a non-polarity and crystallinity. for this reason, the front face of a polyolefine system resin moldings -- plasma treatment -- although gas flame processing is carried out, it is activated and adhesion is improved, variation arises in a surface treatment effect under the pigment in the complexity of the form of a moldings, and resin, or the effect of an additive with an installation cost complicated [a process] and great or a time loss.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As an approach of painting without such pretreatment, use of the primer constituent looked at by polypropylene bumper paint of an automobile is proposed. However, this is also accompanied by complicatedness called two coat finishing.

[0005] On the other hand, although there are chlorinated polyolefins, cyclized rubber, etc. which have strong adhesion force to polyolefine system resin as a constituent for covering for one coat finishing, weatherability, moisture resistance, gasoline-proof nature, etc. are inferior, and sufficient paint film engine performance is not shown. Therefore, although the attempt which mixes and uses acrylic resin and the alkyd resin which have good coating physical properties is made, since chlorinated polyolefins and compatibility are bad, originally, the gloss of a paint film falls and acrylic resin and an alkyd resin spoil an appearance remarkably.

[0006] As an approach of improving this fault, JP,58-71966,A The constituent for covering which copolymerized and obtained an acrylic monomer and chlorinated polyolefins is indicated. JP,59-27968,A The coating constituent which changes considering the chlorinated-polyolefins denaturation hydroxyl-group content acrylic copolymer to which copolymerization of the acrylic monomer which has a hydroxyl group, and the chlorinated polyolefins was carried out, and an isocyanate compound as an indispensable component is indicated. JP,62-95372,A is indicating the adhesives resin constituent which changes considering chlorinated polyolefins, the acrylic monomer which has a hydroxyl group under existence of liquid rubber and the copolymerized hydroxyl-group content acrylic denaturation chlorinated polyolefins, and an isocyanate compound as a principal component. However, a paint film

is hard and these constituents can also call neither shock resistance nor flexibility easily the paint film which was inferior and maintained balance.

[0007] On the other hand, the plastic film of various classes is developed and used also for the charge of food packing material. The charge of food packing material has much use of the complex film by the lamination for a package gestalt being diversified and protecting especially package contents. Generally the ink for a lamination used for a package is properly used according to the class of film, and current is divided roughly into two kinds. That is, it is the ink constituent which contains (1) chlorination polypropylene and a chlorination ethylene-vinylacetate copolymer as a main binder, is what is chiefly used for a polypropylene film, and the ink constituent which contains (2) urethane system resin as main binders, and is chiefly used for polyester and a nylon film.

[0008] The ink constituent with which the ink constituent which contains former (1) chlorination polypropylene and a former chlorination ethylene-vinylacetate copolymer as a main binder carried out sulfo chlorination of the chlorination ethylene-vinylacetate copolymer further again at JP,60-31670,B is shown in JP,55-145775,A. While these have the good adhesive property of ink, even when lamination printing is carried out by the extrusion laminate method to an unsettled polypropylene film, they show a good adhesive property. However, to films, such as polyester and nylon, it is lacking in an adhesive property and is not suitable for these films as printing ink for a lamination.

[0009] Although a good adhesive property is shown to the film which has the polarity of polyester, nylon, etc. as the ink constituent which contains the latter (2) urethane system resin as a main binder is shown by JP,62-153366,A and JP,62-153367,A, there is no adhesion to an unsettled polypropylene film, and printing by the polypropylene extrusion laminate method is impossible.

[0010] As resin for ink which fits both lamination printings, such as printing by the extrusion laminate method to polypropylene, and polyester, a nylon film, to these at JP,64-85226,A, after denaturalizing chlorination polypropylene by a hydroxyl-group content vinyl monomer etc. and introducing a hydroxyl group into chlorination polypropylene, the thing about isolation isocyanate radical content polyurethane and the polyurethane denaturation chlorination polypropylene made to react is indicated. However, the chlorination polypropylene content in this constituent is restricted, and this approach is not enough as the extrusion laminate reinforcement of polypropylene. Development of that surface preparation is easy, a binder constituent with reinforcement and a coating, printing ink, etc. is desired rather than these present condition to various kinds of synthetic resin with which properties differ.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention person completed a header and this invention for the printing ink which also has the printing property which was excellent to the synthetic-resin film with which it is using a header and this and various properties differ in the ability of the resin constituent which consists of specific polyurethane resin and chlorinated polyolefins to be able to serve as a binder in which one coat paint is possible to the synthetic resin with which properties differ, respectively, such as polypropylene, nylon, and polyester, and an adhesion property, and an adhesives constituent being obtained.

[0012] That is, this invention is 3, 3, and 5-trimethyl. -It is 1 and 6-hexandiol or 3 and 5, and 5-trimethyl. -The binder constituent which consists of polyurethane resin (1) which the giant-molecule polyol and the diisocyanate compound which contain the polyester glycol of the molecular weight 500-5,000 which 1 and 6-hexandiol and an acid were made to react and was obtained 50% of the weight or more were made to react, and was obtained, and chlorinated polyolefins (2) is offered. Moreover, the coating, the printing ink, or the adhesives constituent which consists of said binder constituent and isocyanate compound is offered. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0013]

[Embodiment of the Invention]

(Binder constituent) The binder constituent of this invention consists of the polyurethane resin (1) and chlorinated polyolefins (2) which giant-molecule polyol and a diisocyanate compound are made to react, and are obtained.

[0014] As for the macromolecule polyol used by this invention, it is desirable that the range of molecular weight is 500-5,000. It is because with 500 [less than] the solubility over a dilution solvent falls, so it is inadequate in respect of drying and blocking resistance when it is inferior to a printability and molecular weight exceeds 5,000.

[0015] Specifically, the following macromolecule polyols can be illustrated.

- (1) Polyether polyols it is incomparable from a polymer or copolymers, such as ethylene oxide, propylene oxide, and a tetrahydrofuran;
- (2) 3, 3, 5-trimethyl -1, 6-hexandiol, 3 and 5, 5-trimethyl -1, 6-hexandiol, A glycerol, trimethylol propane, trimethylolpropane, 1 and 2, 6-hexane triol, 1, 2, 4-butane triol, pentaerythritol, a sorbitol, Ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, pentanediol, The low-molecular glycols of saturation, such as hexandiol, octanediol, 1, 4-butyndiol, a diethylene glycol, triethylene glycol, and dipropylene glycol, and partial saturation An adipic acid, phthalic anhydride, isophthalic acid, a terephthalic acid, a maleic acid, Polyester polyols containing the polyester glycol which is made to carry out dehydration condensation of dibasic acids, such as a fumaric acid, a succinic acid, oxalic acid, a colon acid, a glutaric acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid, or the acid anhydride corresponding to these, and is obtained;
- (3) Polyester polyols obtained by carrying out ring opening polymerization of the cyclic-ester compound;
- (4) Polycarbonate polyols;
- (5) Polybutadiene glycols and glycols which added ethylene oxide or propylene oxide to bisphenol A, and were obtained;
- (6) the other various kinds generally used for manufacture of polyurethane -- it is well-known macromolecule polyol.

[0016] The macromolecule polyol used by this invention The inside of the macromolecule polyol of the above (2), 3, 3, 5-trimethyl -1 and 6-hexandiol or 3 and 5, 5-trimethyl -on the polyester glycol and twist concrete target which consist of 1 and 6-hexandiol and an acid 3, 3, 5-trimethyl -1 and 6-hexandiol or 3 and 5, 5-trimethyl -It is the polyester glycol which is made to carry out dehydration condensation of the adipic acid as preferably as 1 and 6-hexandiol, and is obtained. The thing of number average molecular weight 500-5,000, especially the thing of 700-3,000 are contained 50% of the weight. It is because the solubility over a dilution solvent, drying [outstanding], and blocking resistance will be acquired like other giant-molecule polyols if number average molecular weight is this range. Moreover, it could be 50 % of the weight or more because sufficient adhesive property with a printing base material may not be acquired when not filling to 50% of the weight.

[0017] The polytrimethyl hexandiol horse mackerel peat and other low-molecular polyols other than giant-molecule polyol may be included in the diisocyanate compound used by this invention, and the polyol made to react in 10 or less % of the weight of the range of giant-molecule polyol. It is because the solubility over the adhesion and the dilution solvent to plastic film of the printing ink constituent obtained will fall if it exceeds 10 % of the weight.

[0018] The diisocyanate of aromatic series, aliphatic series, and an alicycle group is contained in the diisocyanate compound used by this invention. Specifically 1,5-naphthalene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 and 4', 4'-dibenzyl isocyanate, Dialkyl diphenylmethane isocyanate, tetra-alkyl diphenylmethane diisocyanate, 1, 3-phenylene diisocyanate, 1, 4-phenylene diisocyanate, Tolyene diisocyanate, butane -1, 4-diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, 2, 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 2 and 4, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, Tolidine di-isocyanate, a cyclohexane -1, 4-diisocyanate, Xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, dicyclohexyl methane -4, 4'-diisocyanate, 1, a 3-bis (isocyanate methyl) cyclohexane, methylcyclohexane diisocyanate, etc. can be illustrated.

[0019] The polyurethane resin used by this invention can also be manufactured by the 1 stage method to which the chain expanding agent or terminator used according to giant-molecule polyol, a diisocyanate compound, and the need is made to react at once in a suitable solvent. Moreover, giant-molecule polyol and a diisocyanate compound can be made to be able to react on the conditions that an isocyanate radical is superfluous, the prepolymer which has an isocyanate radical in the both ends of giant-molecule polyol can be prepared, and, subsequently this can be manufactured in a suitable solvent with a chain expanding agent or a terminator, and the two step method to which it is made to react. If it is a two step method, a more uniform polyurethane resin solution can be obtained.

[0020] usually independent [in ketones, such as alcohols solvent:acetones, such as ester solvent:methanols, such as aromatic solvents, such as benzene well known as a solvent for printing ink, toluene, and a xylene, ethyl acetate, and butyl acetate, ethanol, isopropyl alcohol, and n-butanol,

a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone,] as a solvent which can be used by composition of polyurethane resin -- or it can be mixed and used.

[0021] As a chain expanding agent of the polyurethane resin which can be used, ethylenediamine, propylenediamine, a hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, isophorone diamine, dicyclohexyl methane -4, and 4'-diamine can be illustrated. Moreover, the diamines, for example, 2-hydroxyethyl ethylenediamine, which have a hydroxyl group, 2-hydroxyethyl propylenediamine, G 2-hydroxyethyl ethylenediamine, G 2-hydroxyethyl propylenediamine, 2-hydroxypropyl ethylenediamine, G 2-hydroxypropyl ethylenediamine, etc. can be similarly used for intramolecular.

[0022] As a terminator which can be used, dialkyl amine, for example, G n butylamine, can be illustrated.

[0023] When an amino-group content compound is used for composition of polyurethane resin as a chain expanding agent, a terminator, or a stabilizer, it is desirable that the range of amine ** of the obtained polyurethane resin is 0-10 (KOHmg/g). The amino group contained if amine ** is in this range, and said trimethyl -It is because it has the adhesion lamination fitness excellent in any film of polypropylene, polyester, and a polyamide film according to the effectiveness of the soft segment of 1 and 6-hexandiol. in addition, the amount of the hydrochloric acid which acetylates the first class and a secondary amine with an acetic anhydride with amine ** among the first class in 1g of samples, the second class, and a tertiary amine, and is required for neutralizing the tertiary amine which remains - mg of caustic potash (KOH) -- it defines as the value converted into the number.

[0024] As for polyurethane resin, it is desirable that number average molecular weight is within the limits of 5,000-100,000. It is because the viscosity of a polyurethane resin solution becomes high, and the gloss of printing ink and remelting nature fall or it becomes easy to produce a version fogging phenomenon, in drying [of the printing ink which used this as a binder when 5,000 was not fulfilled], blocking resistance, a film strength, oilproof, etc. are inferior and exceeding 100,000 on the other hand.

[0025] Especially a limit is not carried out, but the resin solid content concentration of a polyurethane resin solution is suitably determined in consideration of the machine fitness at the time of printing etc., and it is desirable that it is usually 15 - 30 % of the weight. It is suitable for viscosity practically to consider as 50 - 100,000cp / 25 degrees C.

[0026] The chlorinated polyolefins (2) used by this invention chlorinate the copolymer of for example, a propylene homopolymer, this, other olefin system monomers, etc., etc., and its 10 - 40 % of the weight is [especially chlorine content] desirable one to 60% of the weight. Moreover, as for the number average molecular weight of this chlorination polypropylene, 5,000-200,000, especially 10,000-100,000 are suitable. a stereo -- regular -- isotactic ** -- atactic neither interferes.

[0027] (Binder constituent) It is desirable that the binder constituents used by this invention are polyurethane resin (1) / chlorinated-polyolefins (2) =5 / 95 - 95/5 (% of the weight), and if it is this range, the compounding ratio of polyurethane resin (1) and chlorinated polyolefins (2) can be set as arbitration. Although polyurethane resin and chlorinated polyolefins originally have bad compatibility, since the polyurethane resin which consists of the above-mentioned specific macromolecule polyol is used for the binder constituent of this invention, they have the description it is featureless in a uniform and transparent solution.

[0028] Since the paint film physical properties which maintained balance by independent [its] are shown, the binder constituent of this invention can be used as a coating material as it is.

[0029] (A coating, printing ink, or adhesives constituent) The binder constituent of this invention is added, it can be kneaded and distributed and a pigment, a solvent, other resin, and other additives can be used for it as a coating, printing ink, or an adhesives constituent. As other resin which can be blended, an alkyd resin, acrylic resin, the poly acrylic polyol, polyester resin, polyester polyol, polyether resin, polyether polyol, polyurethane resin, etc. can be illustrated.

[0030] By blending an isocyanate compound as a curing agent with a binder constituent, the coating of this invention etc. can raise gasoline-proof nature, weatherability, moisture resistance, and hot water resistance (voile, retort nature), and can raise further paint film physical properties required for a coating, printing ink, or an adhesives constituent. The diisocyanate compound described above as an isocyanate compound can be illustrated, and what denaturalized these diisocyanate compound to

isocyanate derivatives, such as a view let object, an isocyanurate object, and a trimethylol propane adduct object, can be used as an isocyanate compound.

[0031] A coating, printing ink, and an adhesives constituent are applicable to the surface protection of various synthetic resin, beautiful decoration, adhesion, etc. at the binder constituent list of this invention. As target synthetic resin, various kinds of synthetic resin, such as polypropylene, nylon, and polyester, can be illustrated. Moreover, these configurations may be various kinds of moldings besides a film and a sheet.

[0032]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these. In addition, especially “%”, the case where it is shown is removed, and also “% of the weight” is shown, and a “ratio” shows a “weight ratio.”

[0033] (The synthetic example 1: Composition of a polyester glycol) 1,578.2 g and an adipic acid were 1,194.-9-g-taught to the 3l. flask furnished with a capacitor, dehydration tubing, a stirrer, a thermometer, and nitrogen gas installation tubing, 3, 3, and 5-trimethyl hexandiol and 3 and 5, and 5-trimethyl hexandiol (ratio 1:2.7) were heated in it, and it was made to react to it. Water began to distill from near 160 degree C, and the internal temperature raised reaction temperature to 180 degrees C over about 4 hours. When the distillate of water decreased, reaction temperature was raised to 200 degrees C, and the distillate of water was continued. The 10 ppm considerable amount of tetrabutyl titanate was added in the place where the acid number of reaction mixture became 5-10, the internal temperature was made into 210 degrees C, and the reaction was continued further. The reaction was ended in the place where the 6 hours after acid number became 0.5 or less, and the polyester glycol solution was obtained. As for this solution, the acid number was [0.2 and the hydroxyl value of 56.4 and viscosity] 11,900cp / 25 degrees C, and APHA was 10.

[0034] (The synthetic example 2: Composition of polyurethane resin A) Isophorone diisocyanate 222g was taught to the 2l. flask furnished with a stirrer, a thermometer, and nitrogen gas installation tubing, and when the internal temperature was made into 60 degrees C, 1,000g of polyester glycol solutions obtained in the synthetic example 1 was dropped over 30 minutes. Finished dropping, kept reaction temperature at 100 degrees C, it was made to react for 4 hours, and the urethane prepolymer of 3.2% of isolation isocyanate ** was obtained. Methyl-ethyl-ketone 815g was added and agitated to this, and it considered as the homogeneity solution (“A’ liquid” is called below.). Subsequently, isophorone diamine 78.2g, 1.16g of G n butylamine, a 1221.5 g methyl ethyl ketone, and 1,024.4 g isopropyl alcohol were taken and agitated in the 5l. flask, and it was made homogeneity. After making the internal temperature of reaction mixture into the range of room temperature -40 degree C and dropping the whole quantity of A’ liquid over 30 minutes, the internal temperature was made into 50 degrees C, and it was made to react for 3 hours. Mn according [the obtained polyurethane resin solution (“A liquid” is called hereafter)] to 30% of resin solid content, viscosity 2,440cp / 25 degrees C, and GPC was [1.98 and Mw of 56,880 and Mw/Mn] 112,780.

[0035] (The synthetic example 3: Composition of polyurethane resin B) Isophorone diisocyanate 222g was taught to the 2l. flask furnished with a stirrer, a thermometer, and nitrogen gas installation tubing, and when the internal temperature of reaction mixture was made into 60 degrees C, Pori 3-methyl pentanediol horse mackerel peat (molecular weight 2,000) 1000g was dropped over 30 minutes. Finished dropping, kept reaction temperature at 100 degrees C, it was made to react for 4 hours, and the urethane prepolymer of 3.28% of isolation isocyanate ** was obtained. Methyl-ethyl-ketone 815g was added and agitated to this, and it considered as the homogeneity solution (“B’ liquid” is called hereafter.). Subsequently, in the 5l. flask, isophorone diamine 79.4g, 1.29g of G n butylamine, a 1209.9 g methyl ethyl ketone, and 1014.7 g isopropyl alcohol were well agitated to homogeneity. After making the internal temperature of reaction mixture into the range of room temperature -40 degree C and dropping the whole quantity of B’ liquid over 30 minutes, the internal temperature was made to react at 50 degrees C for 3 hours. For the obtained polyurethane resin solution (“B liquid” is called hereafter.), Mn of 30% of resin solid content, viscosity 7,180cp / 25 degrees C, and GPC was [115,720 and Mw/Mn of 63,630 and Mw] 1.82.

[0036] (The synthetic example 4: Composition of polyurethane resin C) When isophorone diisocyanate 222g was taught to the 2l. flask furnished with a stirrer, a thermometer, and nitrogen gas installation tubing and the internal temperature of reaction mixture was made into 60 degrees C, trade name

plaque cel L-220AL(Daicel Chemical Industries, Ltd. make, caprolactone system giant-molecule diol, molecular weight 2,000)1000g was dropped over 30 minutes. Finished dropping, kept reaction temperature at 100 degrees C, it was made to react for 4 hours, and the urethane prepolymer of 3.28% of isolation isocyanate ** was obtained. Methyl-ethyl-ketone 815g was added and agitated to this, and it considered as the homogeneity solution ("C' liquid" is called hereafter.). Subsequently, in the 5l. flask, isophorone diamine 79.4g, 1.29g of G n butylamine, a 1209.9 g methyl ethyl ketone, and 1014.7 g isopropyl alcohol were well agitated to homogeneity. After making the internal temperature of reaction mixture into the range of room temperature -40 degree C and dropping the whole quantity of C' liquid over 30 minutes, the internal temperature was made to react at 50 degrees C for 3 hours. For the obtained polyurethane resin solution ("C fluid" is called hereafter.), Mn of 30% of resin solid content, viscosity 7,180cp / 25 degrees C, and GPC was [115,720 and Mw/Mn of 63,630 and Mw] 1.82.

[0037] (Example 1) Chlorination polypropylene ("super kuron 813A" chlorine content 30wt% and nonvolatile matter 30wt%) 100g and polyurethane resin A200g obtained in the synthetic example 2 were mixed, and the uniform and transparent binder constituent (nonvolatile matter 30wt%) was obtained. [by Nippon Paper Industries Co., Ltd.] 5g (30% of solid content) of obtained binder constituents was dropped on the glass plate, and when the compatibility of the polyurethane resin after desiccation and chlorination polypropylene was observed, resin was transparent and was dissolving completely.

[0038] (Example 2) Using polyurethane resin A and chlorinated polyolefins which were obtained in the synthetic example 2, by the blending ratio of coal shown in Table -2, a titanium dioxide (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, rutile mold "R-820"), carmine 6BN (TOYO INK MFG. CO., LTD., azo system organic pigment), etc. were blended, it kneaded by the sand mill for 2 hours, and the ink of white and red was prepared. an unsettled polypropylene film (the following — "— unsettled PP" is called.) After carrying out coating to coating rod #4, the corona-discharge-treatment polypropylene film ("Processing PP" is called hereafter.), the polyethylene terephthalate film ("PET" is called hereafter.), and the nylon film ("NY" is called hereafter.), respectively and drying at a room temperature for 24 hours, the Scotch tape friction test and the heat-sealing strength test were performed using cellophane adhesive tape. The Scotch tape friction test stuck cellophane adhesive tape on the ink coating side, and judged it by the desquamative state when removing at a stretch. Moreover, the heat-sealing strength test piled up the ink coating side, is 110 degrees C, heat sealed on the sticking-by-pressure conditions for 1 second by 1kg/cm², and performed 180-degree peel strength trial in 24 hours after tensilon. The tension rate was made into 50 mm/min. A result is shown in Table -1.

[0039] (Example 1 of a comparison) It replaced with polyurethane resin A obtained in the synthetic example 2, and the same trial as an example 2 was performed except having used polyurethane resin B obtained in the synthetic example 3. In addition, although the compatibility as a binder constituent was beforehand observed like the example 1, the dry piece of resin was nebula-ized and showed un-dissolving.

[0040] (Example 2 of a comparison) It replaced with polyurethane resin A obtained in the synthetic example 2, and the same trial as an example 2 was performed except having used polyurethane resin C obtained in the synthetic example 3. In addition, although the compatibility as a binder constituent was beforehand observed like the example 1, the dry piece of resin was nebula-ized and showed un-dissolving.

[0041]

[Table 1]

表-1

	実施例 1		比較例 1		比較例 2	
	白	赤	白	赤	白	赤
セロテープ剥離試験 未処理PP 処理PP PET NY	良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好	不良 不良 良好 良好	不良 不良 良好 良好	不良 不良 良好 良好	不良 不良 良好 良好
ヒートシール 未処理PP 処理PP PET NY	124 212 228 226	110 191 193 189	35 32 176 179	29 30 168 173	37 36 182 181	31 31 172 180

[0042]

[Table 2]

表-2

(重量部)

	実施例 1		比較例 1		比較例 2	
	白	赤	白	赤	白	赤
合成例 2 の樹脂 A	66.7	66.7				
合成例 3 の樹脂 B			66.7	66.7		
合成例 4 の樹脂 C					66.7	66.7
スーパーグロン 813A	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
トルエン	9	9	9	9	9	9
メチルエチルケトン	9	9	9	9	9	9
イソプロパノール	16	16	16	16	16	16
二酸化チタン	15		15		15	
カーミン 6 BN		7		7		7

[0043]

[Effect of the Invention] The binder constituent of this invention is excellent in transparency. Moreover, the coating using the binder constituent of this invention shows the adhesive property which was excellent to the synthetic resin with which various properties, such as polyolefine, nylon, and polyester, differ.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251594

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C09D175/06		C09D175/06
11/10		11/10
123/28		123/28
C09J123/28		C09J123/28
175/06		175/06
		審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-76500	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町 1 番地
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 3 月 12 日	(72) 発明者	遠藤 敏郎 広島県大竹市玖波 4-13-5
		(72) 発明者	圓尾 且也 広島県大竹市玖波 4-4-1
		(74) 代理人	弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンとからなるバインダー組成物

(57) 【要約】

【課題】 各種特性の異なる合成樹脂に対して優れた密着性を示すバインダー組成物及び塗料、印刷インキまたは接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールまたは3, 5, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールと酸とを反応させて得た分子量500~5, 000のポリエステルグリコールを50重量%以上含有する高分子ポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得たポリウレタン樹脂(1)と塩素化ポリオレフィン(2)とからなるバインダー組成物および前記バインダー組成物とイソシアネート化合物とからなる塗料、印刷インキまたは接着剤組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールまたは 3, 5, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールと酸とを反応させて得た分子量 500 ~ 5, 000 のポリエステルグリコールを 50 重量%以上含有する高分子ポリオールとジソシアネート化合物とを反応させて得たポリウレタン樹脂 (1) と塩素化ポリオレフィン (2) とからなるバインダー組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載のバインダー組成物とイソシアネート化合物とからなる塗料、印刷インキまたは接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、バインダー組成物及びこれを用いた接着剤組成物等に関し、更に詳しくは、各種特性の異なる合成樹脂に対して優れた密着性を示すバインダー組成物及び塗料、印刷インキまたは接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 合成樹脂は生産性が高く、デザインの自由度も広く、軽量、防錆、耐衝撃性等多くの利点があるため、自動車部品、電気部品、建築資材等の材料として多く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は価格が安い上に、成形性、耐薬品性、耐熱性、耐水性に優れ、かつ良好な電気特性を有するため、工業材料として広範囲に使用され、将来的な需要の伸びも期待されている材料の一つである。

【0003】 しかし、ポリオレフィン系樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性を有する合成樹脂とは異なり、非極性でかつ結晶性のため表面への塗装や装着が困難である。このため、ポリオレフィン系樹脂成形物の表面をプラズマ処理やガス炎処理して活性化して付着性を改良するが、工程が複雑で多大な設備費や時間的なロスを伴い、及び成形物の形の複雑さ、樹脂中の顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラツキが生ずる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような前処理なしに塗装する方法として、自動車のポリプロピレンバンパー塗装に見られるプライマー組成物の使用が提案されている。しかし、これもツーコート仕上げという複雑さを伴う。

【0005】 一方、ワンコート仕上げ用の被覆用組成物として、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する塩素化ポリオレフィンや環化ゴム等があるが、耐候性、耐湿性、耐ガソリン性等が劣り十分な塗膜性能を示さない。そのため良好な塗料物性を有するアクリル樹脂やアルキッド樹脂を混合して使用する試みがなされているが、本来アクリル樹脂やアルキッド樹脂は塩素化ポリオレフィンと相溶性が悪いため、塗膜の光沢が低下し、

外観を著しく損なう。

【0006】 この欠点を改良する方法として、特開昭 58-71966 号公報は、アクリル系単量体と塩素化ポリオレフィンとを共重合して得た被覆用組成物を開示し、特開昭 59-27968 号公報は、水酸基を有するアクリル系単量体等と塩素化ポリオレフィンとを共重合させた塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル共重合体とイソシアネート化合物とを必須成分として成る塗料組成物を開示し、特開昭 62-95372 号公報は、塩素化ポリオレフィンと液状ゴムの存在下で、水酸基を有するアクリル系単量体等と共重合した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン及びイソシアネート化合物を主成分として成る接着剤樹脂組成物を開示している。しかしこれらの組成物も塗膜が硬く耐衝撃性や耐屈曲性が劣りバランスの取れた塗膜とはいえない。

【0007】 一方、食品包装用材料にも、様々な種類のプラスチックフィルムが開発され使用されている。食品包装用材料は包装形態が多様化し、特に包装内容物を保護するためのラミネートによる複合フィルムの使用が多い。一般に、包装用に使用されるラミネート用インキは、フィルムの種類により使い分けられ、現在は 2 種類に大別されている。即ち、(1) 塩素化ポリプロピレンと塩素化エチレン・酢酸ビニル共重合体とを主たるバインダーとして含有するインキ組成物であって専らポリプロピレンフィルムに用いられるものと、(2) ウレタン系樹脂を主たるバインダーとして含有するインキ組成物であって専らポリエステル、ナイロンフィルムに用いられるものである。

【0008】 前者の (1) 塩素化ポリプロピレンと塩素化エチレン・酢酸ビニル共重合体を主たるバインダーとして含有するインキ組成物は、例えば特公昭 60-31670 号公報に、また塩素化エチレン・酢酸ビニル共重合体を更にスルホクロル化したインキ組成物は、特開昭 55-145775 号公報に示されている。これらは未処理ポリプロピレンフィルムに対してインキの接着性が良好であるとともに、エクストリュージョンラミネート方式でラミネート印刷した場合でも良好な接着性を示す。しかしポリエステル、ナイロン等のフィルムに対しては接着性に乏しく、これらのフィルムにはラミネート用印刷インキとして適さない。

【0009】 後者の (2) ウレタン系樹脂を主たるバインダーとして含有するインキ組成物は、特開昭 62-153366 号公報、特開昭 62-153367 号公報で示されるように、ポリエステル及びナイロンなどの極性を有するフィルムに対しては良好な接着性を示すが、未処理ポリプロピレンフィルムに対してはまったく付着性がなく、ポリプロピレンエクストリュージョンラミネート方式による印刷は不可能である。

【0010】 これらに対し、特開昭 64-85226 号公報には、ポリプロピレンに対するエクストリュージョ

ンラミネート方式による印刷や、ポリエステル、ナイロンフィルム等のラミネート印刷の両方に適するインキ用樹脂として、塩素化ポリプロピレンを水酸基含有ビニルモノマー等で変性し、塩素化ポリプロピレンに水酸基を導入した後、遊離イソシアネート基含有ポリウレタンと反応させたポリウレタン変性塩素化ポリプロピレンに関するものが開示されている。しかしこの方法では、該組成物中の塩素化ポリプロピレン含有量が制限され、ポリプロピレンのエクストリュージョンラミネート強度が十分でない。これら現状より、特性の異なる各種の合成樹脂に対し表面処理が容易かつ強度のあるバインダー組成物および塗料、印刷インキ等の開発が望まれている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、特定のポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンとからなる樹脂組成物が、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル等それぞれ特性の異なる合成樹脂に対し、ワンコート塗装が可能なバインダーとなり得ることを見出し、これを用いることで、各種特性の異なる合成樹脂フィルム等に対し優れた印刷特性や接着特性をも有する印刷インキや接着剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】すなわち本発明は、3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールまたは3, 5, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールと酸とを反応させて得た分子量500~5, 000のポリエステルグリコールを50重量%以上含有する高分子ポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得たポリウレタン樹脂(1)と塩素化ポリオレフィン(2)とからなるバインダー組成物を提供するものである。また、前記バインダー組成物とイソシアネート化合物とからなる塗料、印刷インキまたは接着剤組成物を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

【発明の実施の形態】

(バインダー組成物) 本発明のバインダー組成物は、高分子ポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂(1)と塩素化ポリオレフィン(2)とからなる。

【0014】本発明で使用する高分子ポリオールは、分子量が500~5, 000の範囲であることが好ましい。500未満であれば希釈剤に対する溶解性が低下するため印刷適性に劣り、分子量が5, 000を超える場合には乾燥性および耐ブロッキング性の点で不十分からである。

【0015】具体的には以下の高分子ポリオールが例示できる。

(1) 酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の重合体または共重合体からなるポリエーテルポリオール類；

(2) 3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、3, 5, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、1, 4-ブチンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の飽和および不飽和の低分子グリコール類と、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、コロソ酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸もしくはこれらに対応する酸無水物を脱水縮合させて得られるポリエステルグリコールを含むポリエステルポリオール類；

(3) 環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール類；

(4) ポリカーボネートポリオール類；

(5) ポリブタジエングリコール類、ビスフェノールAに酸化エチレンもしくは酸化プロピレンを付加して得られたグリコール類；

(6) その他の一般にポリウレタンの製造に用いられる各種公知の高分子ポリオールである。

【0016】本発明で使用する高分子ポリオールは、上記(2)の高分子ポリオール中、3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールまたは3, 5, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールと酸とからなるポリエステルグリコール、より具体的には、3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールまたは3, 5, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールと好ましくはアジピン酸とを脱水縮合させて得られるポリエステルグリコールであって、数平均分子量500~5, 000のもの、特に700~3, 000のものを50重量%含有する。数平均分子量がこの範囲であれば、他の高分子ポリオールと同様、希釈剤に対する溶解性や優れた乾燥性、耐ブロッキング性が得られるからである。また、50重量%以上としたのは、50重量%に満たない場合には印刷基材との十分な接着性が得られない場合があるからである。

【0017】本発明で使用するジイソシアネート化合物と反応させるポリオールには、高分子ポリオールの他に、ポリトリメチルヘキサジオールアジペートや他の低分子ポリオールを、高分子ポリオールの10重量%以下の範囲で含んでもよい。10重量%を超えると、得られる印刷インキ組成物のプラスチックフィルムに対する密着性や希釈剤に対する溶解性が低下するからである。

【0018】本発明で使用するジイソシアネート化合物には、芳香族、脂肪族および脂環族のジイソシアネート類が含まれる。具体的には、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート等を例示できる。

【0019】本発明で使用するポリウレタン樹脂は、高分子ポリオール、ジイソシアネート化合物、必要により用いられる鎖伸長剤または重合停止剤を適当な溶剤中で一度に反応させる一段法により製造することもできる。また、高分子ポリオールとジイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の条件で反応させ、高分子ポリオールの両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを調製し、次いでこれを適当な溶剤中で鎖伸長剤または重合停止剤と反応させる二段法により製造することができる。二段法であればより均一なポリウレタン樹脂溶液を得ることができる。

【0020】ポリウレタン樹脂の合成で使用する溶剤としては、通常、印刷インキ用の溶剤としてよく知られているベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤：メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤：アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤を単独または混合して使用できる。

【0021】使用できるポリウレタン樹脂の鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミンが例示できる。また分子内に水酸基を有するジアミン類、例えば2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等も同様に使用できる。

【0022】使用できる重合停止剤としては、ジアルキルアミン、例えばジ-*n*-ブチルアミンが例示できる。

【0023】ポリウレタン樹脂の合成に、鎖伸長剤、重合停止剤または安定剤等としてアミノ基含有化合物を使用した場合には、得られたポリウレタン樹脂のアミン価が0~10 (KOHmg/g)の範囲であることが好ましい。アミン価がこの範囲にあれば、含まれるアミノ基および前記トリメチル-1, 6-ヘキサジオールのソフトセグメントの効果により、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドフィルムのいずれのフィルムにも優れた密着性ラミネート適性を有するからである。なお、アミン価とは、試料1g中の第一級、第二級および第三級アミンのうち、第一級および第二級アミンを無水酢酸でアセチル化し、残る第三級アミンを中和するに要する塩酸の量を苛性カリ(KOH)のmg数に換算した値で定義される。

【0024】ポリウレタン樹脂は、数平均分子量が5,000~100,000の範囲内であることが好ましい。5,000に満たない場合には、これをバインダーとして用いた印刷インキの乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度、耐油性等が劣り、一方100,000を超える場合にはポリウレタン樹脂溶液の粘度が高くなり、印刷インキの光沢、再溶解性が低下し、あるいは版かぶり現象を生じやすくなるからである。

【0025】ポリウレタン樹脂溶液の樹脂固形分濃度は特に制限はされず、印刷時の機械適性等を考慮して適宜決定され、通常は15~30重量%であることが好ましい。粘度は、50~100,000cp/25℃とするのが実用上好適である。

【0026】本発明で使用する塩素化ポリオレフィン(2)は、たとえばプロピレン単独重合体もしくはこれと他のオレフィン系モノマー等との共重合体を塩素化したものであり、塩素含有率は1~60重量%、特に10~40重量%が好ましい。また、該塩素化ポリプロピレンの数平均分子量は5,000~200,000、特に10,000~100,000が適している。立体規則的にはアイソタクチックやアタクチックのいずれでも差支えない。

【0027】(バインダー組成物)本発明で用いるバインダー組成物は、ポリウレタン樹脂(1)/塩素化ポリオレフィン(2)=5/95~95/5(重量%)であることが好ましく、またこの範囲であればポリウレタン樹脂(1)と塩素化ポリオレフィン(2)との配合比は任意に設定することができる。ポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンとは、本来相溶性が悪いが、本発明のバインダー組成物は、上記特定の高分子ポリオールからなるポリウレタン樹脂を使用するため、均一で透明な溶液となる特徴がある。

【0028】本発明のバインダー組成物は、それ単独でバランスの取れた塗膜物性を示すため、そのままコーテ

イング材として使用することができる。

【0029】(塗料、印刷インキまたは接着剤組成物) 本発明のバインダー組成物は、顔料、溶剤、他の樹脂、その他の添加剤を加え混練、分散し塗料や印刷インキまたは接着剤組成物として使用することができる。配合し得る他の樹脂としては、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂等が例示できる。

【0030】本発明の塗料等は、バインダー組成物と共に硬化剤としてイソシアネート化合物を配合することにより、耐ガソリン性、耐候性、耐湿性、耐熱水性(ボイル、レトルト性)を向上させることができ、塗料や印刷インキまたは接着剤組成物に必要な塗膜物性を更に向上させることができる。イソシアネート化合物としては前記したジイソシアネート化合物が例示でき、これらジイソシアネート化合物をビュレット体、イソシアヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体等のイソシアネート誘導体に変性したものをイソシアネート化合物として使用することができる。

【0031】本発明のバインダー組成物並びに塗料、印刷インキ及び接着剤組成物は、各種合成樹脂の表面保護、美粧及び接着等に使用することができる。対象とする合成樹脂としては、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル等の各種の合成樹脂が例示できる。またこれらの形状は、フィルム、シートその他、各種の成形物であってもよい。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお「%」は、特に示す場合を除くほか「重量%」を示し、「比率」は「重量比率」を示す。

【0033】(合成例1: ポリエステルグリコールの合成) コンデンサー、脱水管、攪拌器、温度計および窒素ガス導入管を取り付けた3リットルのフラスコに、3, 3, 5-トリメチルヘキサジオールおよび3, 5, 5-トリメチルヘキサジオール(比率1: 2. 7)を1, 578. 2g、アジピン酸を1, 194. 9g仕込み、加熱して反応させた。内温が160℃付近から水が留出し始め、約4時間かけて180℃まで反応温度を上昇させた。水の留出が減少した時点で反応温度を200℃に上げ、水の留出を続けた。反応液の酸価が5~10になったところでテトラブチルチタネートの10ppm相当量を加え、内温を210℃にして反応をさらに続けた。6時間後酸価が0. 5以下になったところで反応を終了し、ポリエステルグリコール溶液を得た。この溶液は、酸価が0. 2、水酸基価が56. 4、粘度は11, 900cp/25℃であり、APHAは10であった。

【0034】(合成例2: ポリウレタン樹脂Aの合成) 攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた2リット

ルのフラスコにイソホロンジイソシアネート222gを仕込み、内温を60℃にした時点で合成例1で得られたポリエステルグリコール溶液1, 000gを30分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を100℃に保ち、4時間反応させ、遊離イソシアネート価3. 2%のウレタンプレポリマーが得られた。これにメチルエチルケトン815gを加え攪拌し均一溶液(以下「A' 液」と称す。)とした。次いで5リットルのフラスコにイソホロンジアミン78. 2g、ジ-n-ブチルアミン1. 16g、メチルエチルケトン1221. 5g、イソプロピルアルコール1, 024. 4gをとり攪拌して均一にした。反応液の内温を室温~40℃の範囲にしてA' 液の全量を30分かけて滴下したのち、内温を50℃にして3時間反応させた。得られたポリウレタン樹脂溶液(以下、「A液」と称す)は、樹脂固形分30%、粘度2, 440cp/25℃、GPCによるMnは56, 880、Mw/Mnは1. 98、Mwは112, 780であった。

【0035】(合成例3: ポリウレタン樹脂Bの合成)

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた2リットルのフラスコにイソホロンジイソシアネート222gを仕込み、反応液の内温を60℃にした時点でポリ3-メチルペンタンジオールアジバート(分子量2, 000)1000gを30分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を100℃に保ち、4時間反応させ、遊離イソシアネート価3. 28%のウレタンプレポリマーが得られた。これにメチルエチルケトン815gを加え、攪拌し均一溶液(以下、「B' 液」と称す。)とした。次いで5リットルのフラスコに、イソホロンジアミン79. 4g、ジ-n-ブチルアミン1. 29g、メチルエチルケトン1209. 9g、イソプロピルアルコール1014. 7gを均一によく攪拌した。反応液の内温を室温~40℃の範囲にしてB' 液の全量を30分かけて滴下したのち、内温を50℃で3時間反応させた。得られたポリウレタン樹脂溶液(以下、「B液」と称す。)は、樹脂固形分30%、粘度7, 180cp/25℃、GPCのMnは63, 630、Mwは115, 720、Mw/Mnは1. 82であった。

【0036】(合成例4: ポリウレタン樹脂Cの合成)

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた2リットルのフラスコにイソホロンジイソシアネート222gを仕込み反応液の内温を60℃にした時点で商品名プラクセルL-220AL(ダイセル化学工業(株)製、カプロラクトン系高分子ジオール、分子量2, 000)1000gを30分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を100℃に保ち、4時間反応させ、遊離イソシアネート価3. 28%のウレタンプレポリマーが得られた。これにメチルエチルケトン815gを加え、攪拌し均一溶液(以下、「C' 液」と称す。)とした。次いで5リットルのフラスコに、イソホロンジアミン79. 4g、ジ-

n-ブチルアミン1.29g、メチルエチルケトン120.9g、イソプロピルアルコール1014.7gを均一によく攪拌した。反応液の内温を室温～40℃の範囲にしてC'液の全量を30分かけて滴下したのち、内温を50℃で3時間反応させた。得られたポリウレタン樹脂溶液（以下、「C液」と称す。）は、樹脂固形分30%、粘度7,180cp/25℃、GPCのMnは63,630、Mwは115,720、Mw/Mnは1.82であった。

【0037】（実施例1）塩素化ポリプロピレン（日本製紙（株）製「スーパークロン813A」、塩素含有率30wt%、不揮発分30wt%）100gと、合成例2で得たポリウレタン樹脂A200gを混合し、均一で透明なバインダー組成物（不揮発分30wt%）を得た。得られたバインダー組成物（固形分30%）5gをガラス板上に落とし、乾燥後ポリウレタン樹脂と塩素化ポリプロピレンの相溶性を観察したところ樹脂は透明で完全に相溶していた。

【0038】（実施例2）合成例2で得たポリウレタン樹脂Aと塩素化ポリオレフィンとを用い、表-2に示す配合割合で、二酸化チタン（石原産業（株）製、ルチル型「R-820」）およびカーミン6BN（東洋インキ製造（株）、アゾ系有機顔料）等を配合しサンドミルで2時間混練し、白色および赤色のインキを調製した。未処理ポリプロピレンフィルム（以下、「未処理PP」と称す。コーティングロッド#4）、コロナ放電処理ポリプロピレンフィルム（以下、「処理PP」と称す。）、

ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、「PET」と称す。）、ナイロンフィルム（以下、「NY」と称す。）にそれぞれ塗工し、24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープを用いセロテープ剥離試験及びヒートシール強度試験を行った。セロテープ剥離試験は、インキ塗工面にセロファン粘着テープを貼りつけ、一気に剥した時の剥離状態で判定した。また、ヒートシール強度試験は、インキ塗工面を重ね合わせて、110℃で、1kg/cm²で1秒間の圧着条件でヒートシールを行い、24時間後テンシロンにて180°剥離強度試験を行った。引張り速度は、50mm/minとした。結果を表-1に示す。

【0039】（比較例1）合成例2で得たポリウレタン樹脂Aに代えて、合成例3で得たポリウレタン樹脂Bを使用した以外は実施例2と同じ試験を行った。なお、予め実施例1と同様にバインダー組成物としての相溶性を観察したが、乾燥した樹脂片は白濁化し非相溶を示した。

【0040】（比較例2）合成例2で得たポリウレタン樹脂Aに代えて、合成例3で得たポリウレタン樹脂Cを使用した以外は実施例2と同じ試験を行った。なお、予め実施例1と同様にバインダー組成物としての相溶性を観察したが、乾燥した樹脂片は白濁化し非相溶を示した。

【0041】

【表1】

	実施例1		比較例1		比較例2	
	白	赤	白	赤	白	赤
セロテープ剥離試験 未処理PP 処理PP PET NY	良好 良好 良好 良好	良好 良好 良好 良好	不良 不良 良好 良好	不良 不良 良好 良好	不良 不良 良好 良好	不良 不良 良好 良好
ヒートシール 未処理PP 処理PP PET NY	124 212 228 226	110 191 193 189	35 32 176 179	29 30 168 173	37 36 182 181	31 31 172 180

【0042】

【表2】

表-2

（重量部）

	実施例1		比較例1		比較例2	
	白	赤	白	赤	白	赤
合成例2の樹脂A	66.7	66.7				
合成例3の樹脂B			66.7	66.7		
合成例4の樹脂C					66.7	66.7
スーパークロン813A	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
トルエン	9	9	9	9	9	9
メチルエチルケトン	9	9	9	9	9	9
イソプロパノール	16	16	16	16	16	16
二酸化チタン	15		15		15	
カーミン6BN		7		7		7

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】本発明のバインダー組成物は、透明性に優れる。また、本発明のバインダー組成物を用いた塗料

は、ポリオレフィン、ナイロン、ポリエステルなどの各種特性の異なる合成樹脂に対し優れた接着性を示す。